



TITLE:

高壓に就いて[I]

AUTHOR(S):

歸山, 亮

---

CITATION:

歸山, 亮. 高壓に就いて[I]. 物理化學の進歩 1941, 15(1): 1-9

ISSUE DATE:

1941-01-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46257>

RIGHT:

# 高 圧 に 就 いて [I]

歸 山 亮\*

- |   |   |
|---|---|
| <p>I 壓力の分類</p> <p>II 高壓の生成</p> <p>III 壓力の測定、一次壓力計、二次壓力計、壓力固定點</p> | <p>IV 超高壓の生成</p> <p>V 高壓に於ける測定器（及びその補助裝置）取附け例</p> <p>VI 高壓による同質多像</p> |
|---|---|

## I 壓力の分類

壓力を次の如く分類する.\*\*

1. 數百ポンドまで（數十氣壓）。例 ボイラー。
2. 數千ポンドまで（數百氣壓）。例 高壓合成。
3. 數萬ポンドまで（數千氣壓）。例 重砲。
4. 數十萬ポンド以上（數萬氣壓）。
  1. 蒸氣機關の實用壓は數百ポンド迄の程度である。
  2. 數千ポンド迄の場合は温度のかゝらぬとき即ち水壓の場合は困難はない。温度がかゝるときは各種合成工業即ちアムモニア、尿素、メタノール、高級アルコール合成、石炭直接液化等の場合であつてその工業の種類によつて著しく難易を異にする。
  3. 數萬ポンドの實例は重砲である。
  4. 更に高い段階の壓の實例は Bridgman<sup>1)</sup> の 600,000 ポンドに達してゐる實驗である。常用 200,000 ポンドで裝置の損傷は認められなかつた。300,000 ポンド迄は可成りの精密度で測定が成功したのである。更に進んで15~20萬氣壓<sup>2)</sup>に及んでゐる。此の様な高壓になつてくると低壓に於けると異つた性質の効果が現はれてくる。此等の變化は小さいが此を測定することによつて吾々は高壓下の物質の舉動を知ることが出来る。然し吾々は數十萬ポンドの程度の壓力では多くのことが期待されない。吾々が現在到達する範圍の壓では分子を不安定にすることが考へられる程度である。即ち收縮し再配列が行はれる。天文學的の氣壓になれば原子、電子が收縮し、配列を變へ、遂にはバラバラに總てが碎けて行く。然らば數千乃至數萬氣壓が如何にして得られるか。

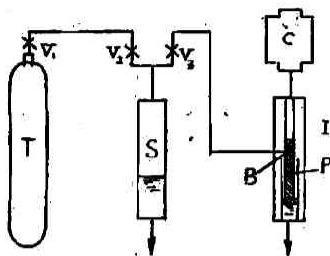
## II 高 壓 の 生 成

高壓を得る原理は簡單である。その方法は大きな分厚い鋼材を用意し、穴をあけ、此れに氣體又は液體を充す。此の穴の口から括塞—漏洩なきことが肝要—を押し込めばよい。到達される高壓の極限は二つの條件によつて定まる。

即ち括塞の漏洩と鋼材の降伏の二つを防止する技術如何に係る譯である。耐壓管の降伏防止のため此等の高壓を得るには巨大な裝置となると考へるものが多いが、それは誤である。壓が上昇すれば即つて裝置を小さくせねばならない。それは大きな鋼材を熱處理せねばならないからである。裝置の一般組立を模型的な形式で説明する。瓦斯壓縮には高度眞空を得る場

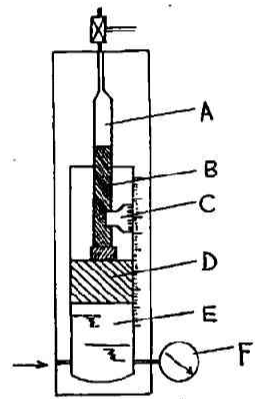
\* 化学研究所。

\*\* Michele によれば (Proc. Roy. Soc., A 127, 240 (1930)) 低壓 < 2,500氣壓、中壓 2,500~10,000氣壓、高壓 > 10,000氣壓である。

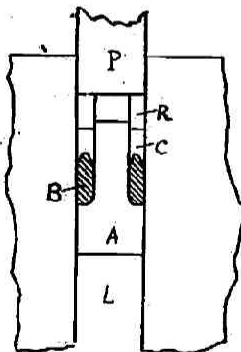


第一圖

合の如く補助ポンプを使用して二段に行ふ。數百乃至千氣壓までは市販の壓縮機、此によつて壓縮せられたる瓦斯を更に二次的に壓縮する方法をとる。第一圖は Jacobs<sup>9)</sup> が高壓下の X 線廻折に用ひたもので、T は 100 氣壓の瓦斯容器。T の瓦斯は  $V_1, V_2, V_3$  のバルブ開閉により水壓ポンプ (1000 氣壓迄) S によつて B より I の増壓機に入る。ピストン P の上昇により更に瓦斯の壓は高められ、C なる試験室は所要高壓に達する。増壓機のピストンは複式ピストンで第二圖の Basset<sup>10)</sup> の装置<sup>10)</sup> はその便利な一例である。上部の右側管は壓縮機 (1000 氣壓まで) に配管され、此から A に豫め壓縮された 1000 氣壓の瓦斯が導入される。B, D は複式ピストンを形成し、矢の方向よりの水壓 (壓力計 F で示される) は E 室の D の下面に受ける。此のピストンが上昇すれば B は A を充した瓦斯を壓縮する。B の位置は遊尺 C によつて 1/100 cm の精密度でわかるから、A の壓は F 及び C を讀めば、B, D の面比より知ることが出来る。A はバルブを経て、或は經ずして試験室第一圖の C に連絡する。以上の装置に於て増壓機のピストンが適當な大きさに設計されることと豫め氣體を適當壓に壓縮しなければならぬことは當然である。即ちピストンの衝程の或る長さに対して所要壓力が得られる様組合せ設計されねばならない。ピストンを推進させるには從來高壓に於ては (實驗室的に) 螺旋推進の方法が用ひられた。然し壓を相當高くするには此の方法では不充分で、此處には水壓を用ひた。裝置が大きくなるのを避けた次の手頃な一例を示す。



第二圖



第三圖

豫備壓縮瓦斯壓力……………1000 kg/cm<sup>2</sup>  
 目的瓦斯壓力……………25000 kg/cm<sup>2</sup>  
 水壓機 D ピストン直徑……………2½"  
 B ピストン直徑……………½"

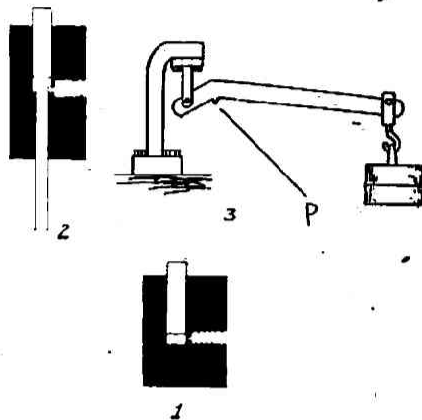
第三圖は裝置の重要部分でピストンに押し込められる活塞の構造を示す。P は活塞を推進せしめるピストン、R は硬鋼環、C はコップ狀軟鋼坐金、B は硬ゴムパッキング、A は活塞頭で L なる壓縮室に對する。

今活塞に於ける壓の均合を考へる。A の活塞頭に加はる壓力は B にて均合ふ。A の面積より B の面積は小である。B のパッキングは支持されぬ幹の面で壓せられる。従つて L の壓より或率だけ高い壓力が B に加はる。故にピストンが推進されても漏洩せぬと考へられる。此のパッキングの方式は修正されて多くの場合に應用されてゐる。

\* 高壓に於ける裝置の工夫及び研究が彼の Laboratoire des Recherches Scientifique aux Ultra Pressions, Paris に於て行はれてゐた。

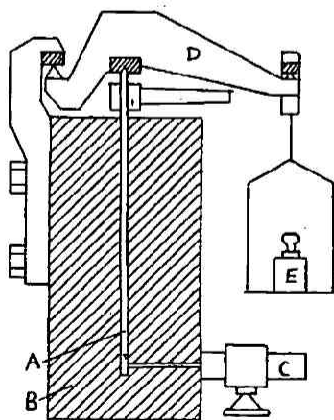
## III 壓力の測定

**一次壓力計** 新しい方面は興味を惹くものであるが、此を開くには總てに就て初めから手を下さねばならない。高壓に於ける壓力の測定がそれである。素より壓力の測定には自由ピストン型壓力計が用ひられる。此の壓力計は壓力の定義を忠實に備へたものである。此の型の壓力計を一次壓力計と云ふ。一次壓力計の原理(第四圖参照、1)は簡單である。——測定せんとする壓によりピストンは黒く描れたシリンダーから押し出される。此の際ピストンを平衡せしめる荷重で壓力を測る。一然し使用に當つては充分な注意が拂はねばならぬ。壓力は壓傳導物質——低壓に用ひられた油は高壓の場合は凍つて役にたぬ。炭化水素\*は凍らぬが漏洩することを考へて選ばねばならぬ。グリセリンの50%水溶液に糖蜜を溶解してシユラツプ状としたものが高壓に使用されてゐる。多くの液體は壓の上昇に伴ふて凍結に至らなくとも粘度は著しく増加し、



第四圖

ピストンの自由な運動を妨げ、特に測定の際のピストンの廻轉が圓滑に行かぬ。水は壓に對して粘度變化が多くないからグリセリン水溶液は相當高壓まで用ひられる——によつてシリンダー内に嵌るピストンを押し出す。此の際ピストンを押し出す壓と平衡を保つ荷重を加へ、その荷重とピストンの斷面積より壓を算出する。然し壓が高くなると荷重が巨大となるためピストン面積を縮小すること、挺子によつて荷重を減らすことが考へられる。第四圖2<sup>6)</sup>は壓が直徑異なる同一ピストンの面積差に加はる例である。同圖3<sup>6)</sup>はピストンへの荷重を凡そ5倍擴大でPに加ふ。2,3を組合せば一つの一次壓力計が出来上る。補正は桿にてPを支へ桿の荷重を臺秤にて秤ればよい。Bartlett は1の如き單ピストンで一氣壓が194grのピ



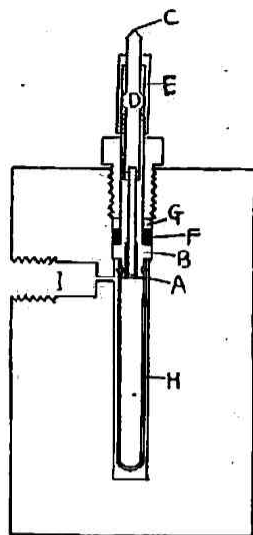
第五圖

ストンは壓縮を受け變形するが、シリンダーの方も無事でなく、壓力によつて押し擴げられる。

ストン荷重で平衡であるが如き大きさのものを使用した。最大偏差は0.025%である。第五圖はBasset<sup>7)</sup>の用ひたものである。Aはピストン、Bはシリンダーで壓はCから入る。壓は槓杆DによりEの荷重と平衡せしめる。DとBの間にあるピストンに嵌入してゐる桿はピストンの廻轉に役立つ。二次壓力計は物質の個性が壓力に呈する變化を測定し、この個性の變化率によつて壓力を知るもので弾性、電氣抵抗等の變化測定がその例である。然しながら一次型のものも極めて高い壓力となるとその材質の個性が入り、個々の補正を與へなければならなくなり、困難を伴ふことが明である。壓力が高くなるとシリンダーに漏洩なしに自由に嵌入してゐるピストンが内壓により歪を受ける。即ちピ

\* イソペンタンは30,000氣壓に用ひられた。Bridgman, *Phys. Rev.*, 57, 342 (1940)。

結果としてピストンとシリンダーの間隙が大きくなり漏洩を作ふ。又高い壓力のときは液を押し出す壓力も増加するため漏洩が甚しくなる。此にはシリンダー内外に壓を加へることによつて避ける。第六圖に示す如く適當な面積だけシリンダー外側に壓に露出させて調節する。次に漏洩を最小にするためには小型に作る事 (例へば自由ピストンの直径  $1/16''$ ) で然も精密を期せねばならない。A, ピストン; B, シリンダー; C, 荷重受け; D, ストップ、此にピストン廻轉用の桿を附ける; E, ガイド; F, パッキング; G, 坐金; H, 容易に潰れる護膜袋で糖蜜及びグリセリンの粘潤水溶液を入れる。I は測定壓に接続する。水、グリセリン混合液で壓力を H の外側から A に傳へる。此の一次壓力計を操作するに當り、ピストンに荷重を與へる代りに強いスプリングを使ふと便利である。ピストンを押し出す力はスプリングに加はり、その動きを光學的に擴大して壓力を読むのである。此の場合勿論スプリングの弾性に就て充分吟味せねばならぬ。高壓に於てはピストンの變形が生じ、補正せねばならぬ。此の補正には直接的方法がないが、彈性理論から計算されるものと滑動接觸法によるものとがある。Bridgman によれば 13,000 氣壓までは 0.23 % の補正に止まると云ふ。



第六圖

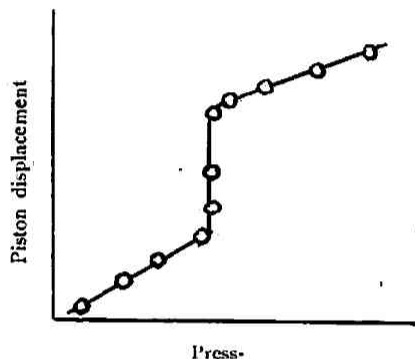
二次壓力計 一次壓力計が定められたなら便利な二次壓力計が工夫されねばならない。比較的低壓の場合、或は急激な壓力變化の測定でない場合は Bourdon 壓力計が用ひられる。壓力が高くなると、金屬の壓力による電氣抵抗の變化が用ひられる。壓力による電氣抵抗の變化は大きくないため數百氣壓までには用ひ難いが數千氣壓となると抵抗の變化が容易に測定する範圍内に來るから廣く應用せられる。その例はマンガニン<sup>9)</sup>線である。マンガニン壓力計は固定點  $7640 \text{ kg/cm}^2$  の水銀で補正し、此を 2.5 倍位迄外挿して初め用ひたが、直接測定で  $13,000 \text{ kg/cm}^2$  まで直線的關係が明となつた。更に高壓に於ける蒼鉛の轉移點による補正により、そのずれは極めて僅かであることがわかつた。水銀の  $7640 \text{ kg/cm}^2$  より外挿せる値との開きは 1% に止まる。そのずれの方向は水銀壓の外挿による値は低く出る。即ちマンガニンの抵抗の壓係數は壓の上昇と共に減少する。マンガニンは壓に對して上に述べた如く電氣抵抗が殆んど直線的であり、また溫度係數も小さいから用ひて便利である。Bone<sup>10)</sup> はシリンダーの長さの方向の彈性を利用して壓を測定し極めて早い壓の變化を寫眞に記録してゐる。

壓力固定點 溫度測定の場合實驗者は使用する溫度計を瓦斯溫度計によつて必しも補正する必要はない。標準溫度計又は純粹物質の沸點、氷點等によつて補正すればよい。壓力測定にも同様壓力計を信用ある標準壓力計によつて補正する。然し壓力が高くなると市販品はない。二次壓力計の補正には一次壓力計を使用せねばならなくなつてくるが、此の方法によらなくとも溫度の場合の如く物質の狀態變化の際の壓力が既に測定されたものがあるから、それによつて補正すればよい。但し此は高い壓力の場合問題となるもので低い壓力の場合は一次壓力計又は標準壓力計を用ひる。次に壓力固定點<sup>9)</sup>の値をあげる。

轉移	壓力 kg/cm <sup>2</sup>	溫度°C	容積變化%
Ice I $\longleftrightarrow$ Ice II	2,150	-30	20
Hg 氷點*	7,640	0	3.3
"	13,700	30	
轉移			
Bi I $\longleftrightarrow$ Bi II	25,420	30	4.5
"	23,350	75	

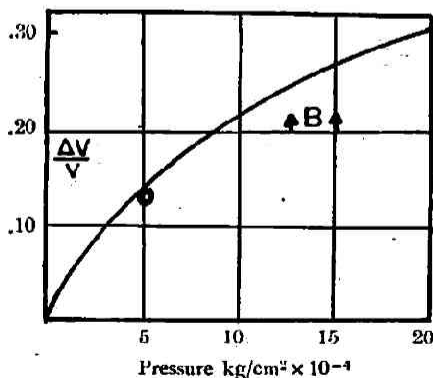
固定點として用ひられるには状態變化が鋭いこと、純粹にし易い物質が用ひられることが肝要である。液体の有機物等特に純粹に出来難いものは少量の不純物のため變化の鋭敏度が失はれる。また容積變化が可成あることが必要である。第七圖参照。上表の水の場合は低温であることが不便である。

若鉛は温度の影響は少なく壓に對して鋭敏である。即ち何れの側からも少しの壓の増減で轉移をおこす。轉移の測定には自由ピストン型の装置を使用する。壓はピストンを押す力の項で表はし、容積變化はピストンの移動からわかる。此の際の誤差は摩擦と容器の歪より生ずる。摩擦を最小にするにはパツキングの量を少なくすること、及び若鉛の面積/厚さの値を出来るだけ大きくし轉移の際のピストンの移動を少なくすること等の方法をとる。壓力増減の兩方向から轉移點を測つたときの誤差は3% 絶対摩擦は1.5%以下で平均の誤差は此より小さい。容器の歪は25,000 氣壓下にて斷面で僅か0.5%に止まつた。



第七圖

Jacobs<sup>1)</sup> は Bridgman の測定壓に對して意見を持つてゐる。高壓の測定は技術的立場から恐ろしく困難を伴ふものである。恐らく容積の變化も不確實な値を與へるであらう。壓力は理論的に導かれた壓力-容積の關係曲線から決定される第八圖は鹽化ナトリウムの容積變化を壓力の函數として與へたものである。圖に就て説明すれば Bridgman の50,000 氣壓壓縮の値は圖に示される如くに曲線の上に落ちる。然し彼の125,000 と150,000 氣壓の間に求められた20%の壓縮値は曲線より著しく下に来る。實際超高壓範圍内に於ける Bridgman の使ふた壓力は恐らく彼が云つてゐるが如き値より低いものであらう。



第八圖

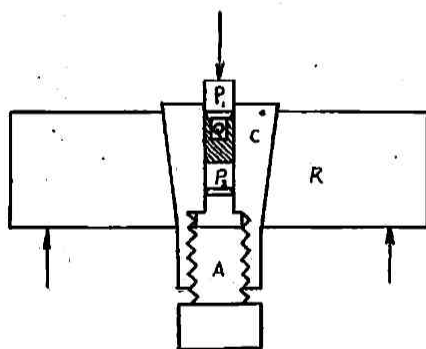
\* ヘリウムも常溫で氷とならぬか、Simon の外捕法によれば 100,000 kg/cm<sup>2</sup> で凍るだらう。[Z. Physik. Chem., B, 6, 62 (1929)].



IV 超高壓の生成<sup>2) 12) 13) 14)</sup>

30,000 kg/cm<sup>2</sup> までは新しい壓力固定點、蒼鉛が與へられてゐるから正確な測定が行へる筈であると考へる。此處に此の程度以上の壓力、即ち現在正確な測定を期することが出来ぬ様な高壓の生成に就て述べる。此の範圍の壓を此處では超高壓と呼んで行くことにする。即ち超高壓の超は現在測定の範圍外にあり、その値を推測するに止まるの意味である。壓力分類表の1の場合はリベット止め乃至銲接で充分であるが、2となつてくると鍛造を必要とする。3となると自緊\* 乃至線條鐵帶\*\* が必要となる。然しながら2萬乃至5萬或はそれ以上となると、また手段を變へてゆかねばならぬ。多くの耐壓管を入籠式に逐次組立て得れば如何なる大きさの壓も實現することが出来ると考へられる。その原理は各内管は内壁に壓力が加はると同時に、その外側にも内壓よりは小さい壓力を加へることによる。此の様な耐高壓管が製造可能であれば更に大きな壓力に堪え得る筈である。此の原理を満足するには、たとへ耐高壓管が二段式であつても機械的に製作が極めて困難である。

此の原理を彈性理論から極めて簡単な計算をして上に述べた外側から壓力を加へる場合の效果を示さう。二つの同内徑のシリンダーをとつて考へる。第一は無限に厚い壁を有し、第二は内外徑の比を1:4とする。兩者に或る同じ大きさの壓力を加へる。此の際第二のシリンダーの外側には内壓の1/2の壓を加へる。此の結果として第二のシリンダー内壁の半徑擴大は僅かに第一のものゝ0.28となる。此の様な値は自緊法によつて得ることが出来ぬものである。若し、内壓に對する外壓の比が自動的に何等かの方法で、内壓の上昇に伴ふて増加することが出来れば第二のシリンダーは第一のシリンダーよりも遙かに高い壓に破損せずにあげ



第九圖

ることが出来る。シリンダーの外側に内壓の或る一定の割合の壓力を自動的に加へ得る簡単な構造の耐高壓管は第九圖に示される。此は50,000氣壓にあげたBridgmanの裝置と同様なもので、Griggs, Bellの使用したものである。Bridgmanは此の式の裝置で50,000氣壓常用、溫度は固體炭酸より電熱による油浴での200°C迄の研究を行つた。P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>はピストンでP<sub>1</sub>が矢の方向の力により押し下げられると斜線で示された鉛は壓傳導の液體と同様の舉動をとる。P<sub>1</sub>の降下に從ひ、Cの斜面に沿ふてRを矢

\* Autofrettage 或は Stretching, 耐高壓管を同心の幾重もの殼の組合せよりなると考へる。一つのシリンダーの收縮は此に嵌めこんだ第二のシリンダーへ壓力を與へる。その效果は更に高い壓に第二のシリンダーを堪えしめる。Tongue, The Design and Construction of High Pressure Chemical Plant, 172 (1934). Bridgman, The Physics of High Pressure, 78 (1931).

\*\* Wire hooping, Boneが高壓爆發に用ひたもので英國海軍砲の構造によつた。製作は Messrs. Armstrong Withworth & Co.に係り、材質はニッケルクロームモリブデン鋼。爆發壓10,000氣壓前後。爆發室は長さ3' 徑1½"のシリンダーである。此のシリンダー外側(外徑8")は斷面0.25"×0.04"の鋼線織を95層捲きつけた。Bone, Proc. Roy. Soc., A, 139, 57 (1933).

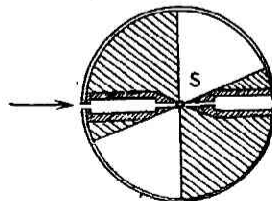
兩者に就て Tanimura 東工學部紀要, 第十三冊第四號 大正十二年, 同誌第十七冊第一號 大正十五年, Sasaki, 同誌 第十九冊第六號 昭和六年。

の方向の力により上昇せしめ C を締め附ける。C と R の間の摩擦は複雑な項で實驗的に求めねばならぬ。C, R の接觸面はよく磨き、更に減摩擦剤として石墨及びワセリンを用ひ、壓を抜いたとき R が C に膠着せぬ様にする。此處で最も弱點となるはピストンである。此には硬鋼より Carboly (炭化タングステン、コバルトを含む鋼) がよい。Bridgman の用ひた装置の大きさを知るために數字をあげれば、C の太い部分は徑 2.5cm で、ピストンは長さ 6%, 徑 6% 程度である。かゝる装置ではピストンの直下部のみ壓が高くなる恐れあり、此を避けるためには直徑を大に衝程を短くせねばならぬ。材料の硬質なるためピストン、シリンダー間の摩擦が小さいことは好都合である。Griggs 及び Bell は九岡の装置で水晶 (Q) の高壓下の舉動を検べてゐる。p<sub>1</sub> と C の間隙は 1 吋の  $\frac{2 \sim 3}{1000}$  に作られており鉛は流れをおこしても摩擦のため抑へられ漏れない。壓力は色々な條件のため正確を期し難い。補正すべき法則はないが高壓に於て廣く條件を變へて實驗を行ふ。互に値の一致すること及び低い壓を得ること等に目標をおいて定める。壓力を定めるに適當に三つの變數を變へる。變數としては p<sub>1</sub> の間隙、p<sub>1</sub> の c に入つた量、p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub> 間の鉛の量等である。従つて試料 Q の壊れるときの壓を正確に知ることとは調節が充分でないから困難である。p<sub>1</sub> は一定速度で増加する壓によつて降下せしめられる。此の實驗で加へられた最高壓は 138,000 氣壓と推定され、此が水晶破壊時の壓である。此の實驗條件と地殻に於ける場合の相似を許すならば、此の實驗は地殻の 450 km 即ち 280哩下の場合に相當す。また 200,000~250,000 kg/cm<sup>2</sup> の壓力に關しての Bridgman の報告がある。

以上の手段によれば普通の條件の場合と異なり、硬鋼 (硝子硬度) も著しく粘性を示し強度を増す。水晶の強度は砒鉛中で 25,000 氣壓の下で著しく増加し、破壊せずに 150,000 氣壓まで壓を與へることによつて Griggs の觀察は立證される。脆く粘性のない Carboly も粘性を示すに至り、永久的短縮が與へられ彎曲させることが出来る。

## V 高壓に於ける測定器(及び補助裝置)取附け例

以上述べたことは常壓より數萬氣壓迄の壓力に就ての管見に過ぎない。此の範圍に於ける高壓部の機械製作には非常な困難を作ふ。壓力の程度によつては常用に堪えることは出来ない。數萬氣壓に至らず、數千氣壓の裝置製作に就ても、その性能、即ち測定條件(容量、加熱溫度、測定器封入等)に依つて困難性を増すことは了解される。測定器取附けの一例として Jacobs<sup>29)</sup> の高壓下に於ける X 線廻折の裝置に就て簡単な説明をする。要點はヘリウム瓦斯壓縮のため死空間を少くすること及びヘリウムからの散亂線を防ぐことである。従つてカメラは 2.5cm 半徑の小型のものを耐壓管に入れる。また X 線はスリット系を通して與へられる。

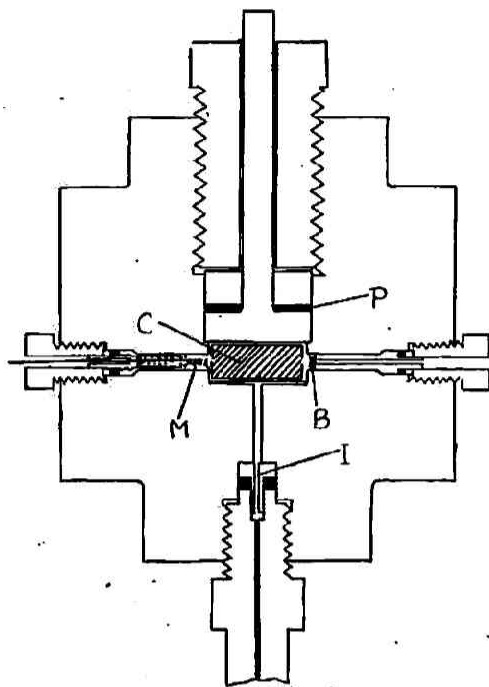


第十圖

第十圖は特に小型にした(ヘリウム充填空間 7.5 cc を餘すのみ)

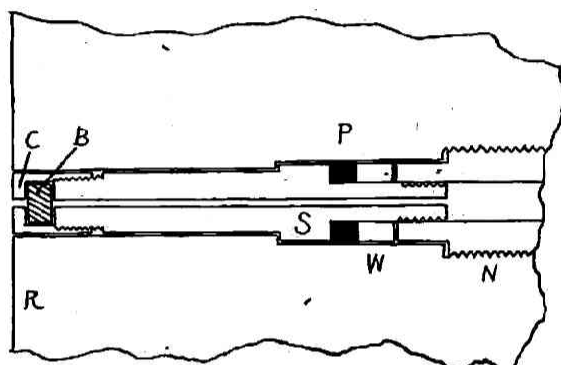
Debye 型カメラで矢の方向から X 線が入る。X 線はスリット系を通り、中央の試料 S にて廻折されカメラ内壁のフィルムに達する。フィルムは空白の二つの象限の内壁におかれる。斜線の他の二つの象限には固體を充填し X 線を吸収せしめフィルムはおかない。S を通つた X 線は圖の右のスリットに捕捉される。第十一圖は此のカメラを入れた耐壓管(5000 氣壓程度に使用、クロームモリブデン鋼)である。カメラを固定したら





第十一圖

上の口を P にて閉める。M はマンガン線の  
壓力計。耐壓管との電気絶縁にはバツキングを  
使用する。X 線が一直線に来るか否かを検べる  
にはマンガン壓力計を取附ける穴より覗けば  
よい。I は高圧ヘリウムの入口である B はベリ  
リウム窓で詳細は第十二圖に示される。C は  
B を S に締めつける。此處に最も注意せねば  
ならぬのは B と S との接觸面<sup>15) 16)</sup>である。B の



第十二圖

表面と S (硬鋼) の表面とを光學的に磨く。此の兩面の間に 0.004'' の薄いゴム板を挟み C  
にて S に締め附ける。此の窓は 5000 氣壓まで繰返して洩れずに使用出来た。高壓として最  
も取扱ひ難いヘリウムに對して満足すべきものと思ふ。

## VI 高壓による同質多像<sup>3) 5) 9) 11) 14) 15)</sup>

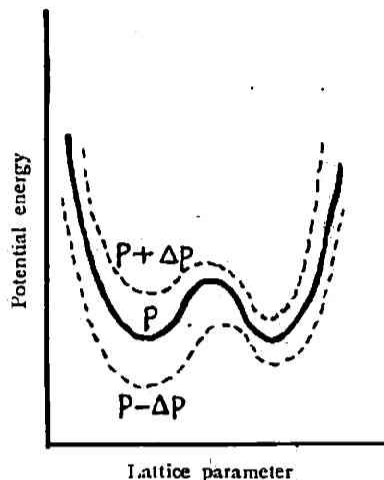
水素及び窒素を壓縮したとき壓力と容積の關係は 5000 氣壓まで Basset<sup>7)</sup> によつて與へら  
れる。此の程度の壓にては瓦斯分子の自由徑路の短縮に止まるであらう。固體に此の程度或  
はそれ以上の壓を加へた場合はどうなるか。見掛けは容積の收縮を來すに過ぎぬが、結晶構  
造はより安定なものに移行せぬか、單に結晶格子の縮小に止まるものであらうか。

Brigman は Ag I (II) と Ag I (III) の平衡壓は 30°C で 3000 kg/cm<sup>2</sup> と與へた。次に  
Ag I の 3550 kg/cm<sup>2</sup>, 20°C の容積變化を測定者別に與へる:

	$\Delta V$ cc/gm
Tamman <sup>18)</sup>	0.0204
Bridgman	0.0239
Jacobs <sup>9)</sup>	$\begin{cases} 0.0288 \\ 0.0285 \end{cases}$

此の値のひらきは實驗誤差として簡單に考へられない。その中の大きな原因は轉移が行は  
れ難いためで平衡壓を超えて充分大きい壓を與へても此の傾向あるものと云はねばならない。  
此の直接の證明として Jacobs の X 線廻折寫眞 (AgI の 3550 氣壓に於ける轉移を示す) を  
舉げる。此によれば轉移が完全に行はれず、變化しない線が寫眞に認めることが出来る。即ち  
未變化の部分が殘されてゐるとして上の値の不一致が説明出来る。また黃磷の轉移速度と壓力

の関係<sup>9)</sup>が與へられてゐる。黄燐には二つの異像が存在する。然し或壓力範圍で三つの異像が共存してもその何れの相へも移行しない場合がある。此は融解及び蒸發の場合と機構に於て全く異なる。即ち二つの異像の間の轉移は互に反對の方向に行く分子の二つの流れの間の力學的の平衡でなく本質的に静止の状態にある。第十三圖に就て考へる。圖は一つのパラメーターに表はされる格子構造を考へて、壓力・溫度一定の際格子の位置エネルギーを此のパラメーターの函數として表はす。存在可能の格子は位置エネルギーの最小の處にある。若し壓力と溫度が轉移する様とられると位置エネルギー曲線は二つの異像に相當して位置エネルギーの等しい二つの最小値が存在する。二つの異像が平衡にあれば等しい位置エネルギーを與へるものである。今一定溫度で壓力が變つてくるとき、一つは壓力が高く、他は低い場合を考へる。一つの相は高い壓で安定で他は低い壓で安定である。此は圖の點線で與へられる。壓のずれが増大すると二つの曲線で表はされた傾向が甚だしくなり、遂に壓が充分ずれると何れか一つの最小値が消失する。二つの異像が接觸してゐて平衡にある場合一つの相から他の相に移行して落ちつくには位置エネルギーの高い丘を越えなければならない。溫度をかけると容易であるが、丘が高いか溫度による効果が少ないと越えることが出來ない。その時は轉移は平衡點の近傍に止まつて移行しない。然しながら壓が平衡點から著しくずれると位置エネルギーの丘の高さは減少し遂に熱効果のためエネルギーは丘を飛び越すに充分となつてくることが可能である。



第十三圖

## 文 獻

- 1) Bridgman, *Mech. Eng.*, 161 (1925).
- 2) Bridgman, *Phys. Rev.*, 57, 342 (1940).
- 3) Jacobs, *ibid.*, 54, 325 (1938).
- 4) Basset, *Compt. rend.*, 185, 344 (1927); 191, 923 (1930); 195, 1240 (1932).
- 5) Bridgman, *The Physics of High Pressure*, (1931).
- 6) Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1928.
- 7) Basset, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 108 (1935).
- 8) Bridgman, *Proc. Am. Acad.*, 64, 75 (1930); 72, 157 (1938).
- 9) Bridgman, *Phys. Rev.*, 57, 235 (1940).
- 10) Bone, *Gaseous Combustion at High Pressure*, (1929).
- 11) Jacobs, *Phys. Rev.*, 57, 1046 (1940).
- 12) Bridgman, *ibid.*, 48, 893 (1935).
- 13) Griggs, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 49, 1723 (1938).
- 14) Bridgman, *Proc. Am. Acad.*, 72, 45 (1937).
- 15) Poulter, *Phys. Rev.*, 35, 279 (1930).
- 16) Collins, *ibid.*, 36, 305 (1930).
- 17) Jacobs, *Phys. Rev.*, 54, 325, 468 (1938).
- 18) Tamman, *Z. physik. Chem.*, 75, 733 (1921).